

Recht PGZ/DEG

21 APR 2005

10/532755

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 53 584.1

Anmeldetag: 15. November 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolopyrimidinen und Azolen

IPC: A 01 N 43/90

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. August 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

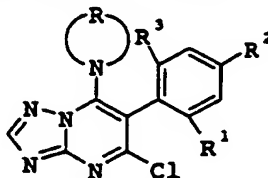
Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

5

A) Triazolopyrimidine der Formel I,

10



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15

R C₄-C₅-Alkylen oder C₄-C₅-Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH₃ oder CF₃ tragen kann;

20

R¹ Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

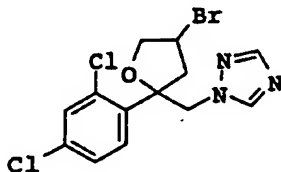
R², R³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;
und

25

B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

(1) Bromuconazole der Formel II

30



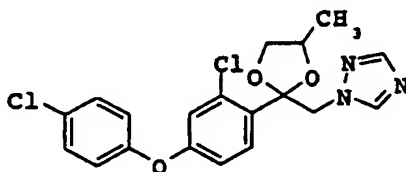
II

oder

35

(2) Difenoconazole der Formel III

40



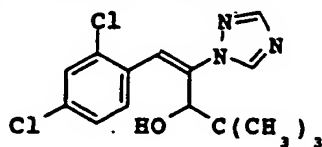
III

oder

45

2

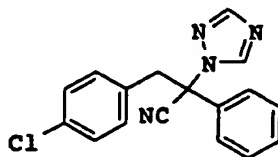
(3) Diniconazole der Formel IV



IV

oder

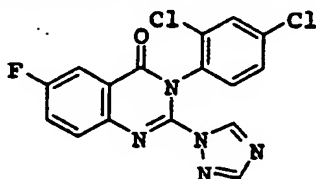
(4) Fenbuconazole der Formel V



V

oder

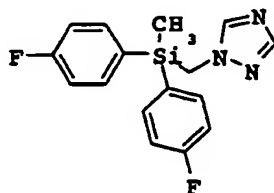
(5) Fluquinconazole der Formel VI



VI

oder

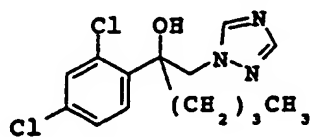
(6) Flusilazole der Formel VII



VII

oder

(7) Hexaconazole der Formel VIII



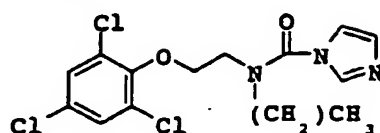
VIII

oder

3

(8) Prochloraz der Formel IX

5

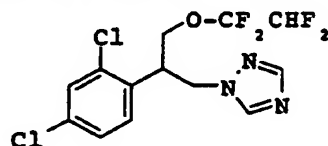


IX

oder

10

(9) Tetraconazole der Formel X



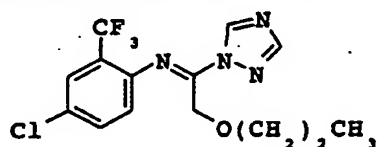
X

15

oder

(10) Triflumizole der Formel XI

20

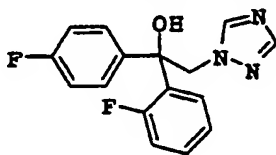


XI

oder

25

(11) Flutriafol der Formel XII



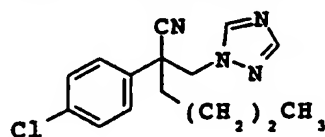
XII

30

oder

(12) Myclobutanil der Formel XIII

35



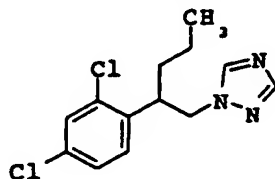
XIII

oder

40

(13) Penconazole der Formel XIV

45



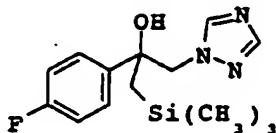
XIV

4

oder

(14) Simeconazole der Formel XV

5



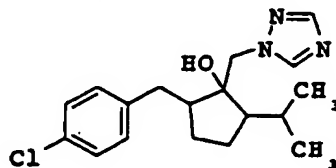
XV

oder

10

(15) Ipconazole der Formel XVI

15



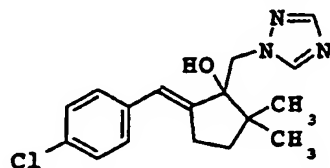
XVI

oder

20

(16) Triticonazole der Formel XVII

25

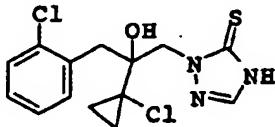


XVII

oder

30

(17) Prothioconazole der Formel XVIII



XVIII

35 in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, wobei in Formel I R für eine 3-Methylpentylenkette steht.

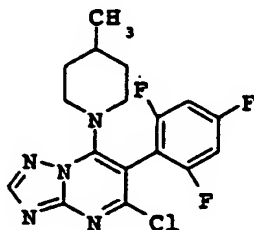
40

45

5

3. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 und 2, enthaltend als Triazolopyrimidin der Formel I die Verbindung I-4.

5



I-4

10

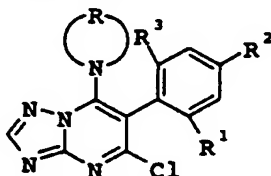
4. Fungizide Mischungen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Triazolopyrimidins der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XVIII 20:1 bis 1:20 beträgt.
- 15 5. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 sowie einen festen oder flüssigen Träger.
- 20 6. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit Triazolopyrimidinen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 3 und Azolen der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 oder den Mitteln gemäß Anspruch 5 behandelt.
- 25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 30 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XVIII gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 2 kg/ha aufwendet.
- 35 9. Verwendung der Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines fungiziden Mittels.
- 40

Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolopyrimidinen und Azolen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

10 A) Triazolopyrimidine der Formel I,



I

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

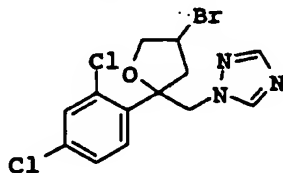
R C₄-C₅-Alkylen oder C₄-C₅-Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH₃ oder CF₃ tragen kann;

R¹ Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

R², R³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; und

B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

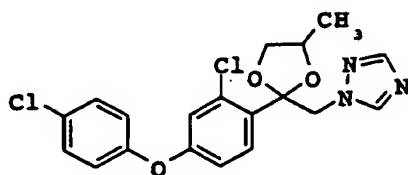
(1) Bromuconazole der Formel II



II

oder

(2) Difenoconazole der Formel III

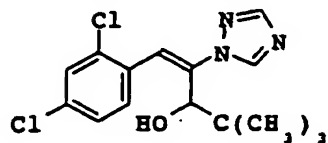


III

oder

2

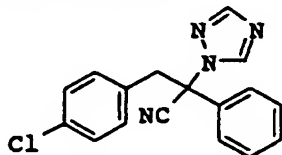
(3) Diniconazole der Formel IV



IV

oder

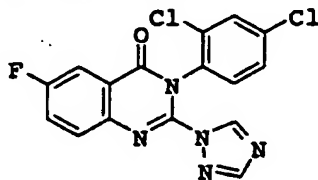
(4) Fenbuconazole der Formel V



V

oder

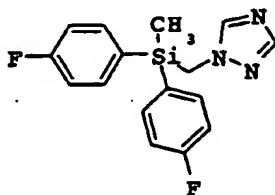
(5) Fluquinconazole der Formel VI



VI

oder

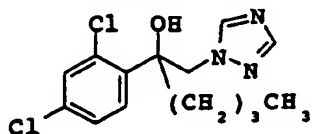
(6) Flusilazole der Formel VII



VII

oder

(7) Hexaconazole der Formel VIII

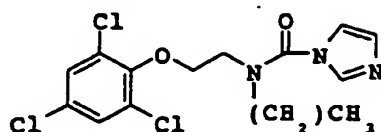


VIII

oder

45

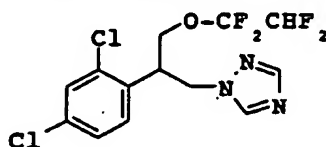
3
(8) Prochloraz der Formel IX



IX

oder

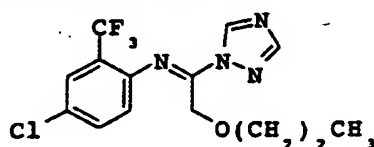
(9) Tetraconazole der Formel X



X

oder

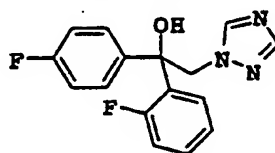
(10) Triflumizole der Formel XI



XI

oder

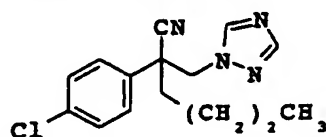
(11) Flutriafol der Formel XII



XII

oder

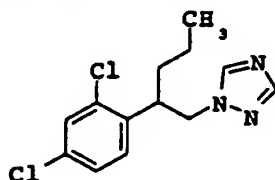
(12) Myclobutanil der Formel XIII



XIII

oder

(13) Penconazole der Formel XIV



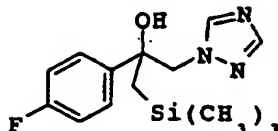
XIV

4

oder

(14) Simeconazole der Formel XV

5



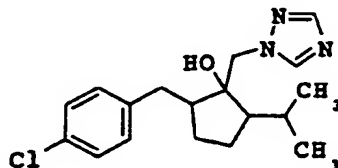
XV

oder

10

(15) Ipconazole der Formel XVI

15



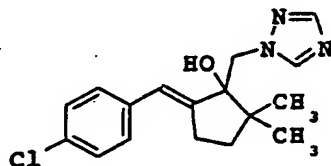
XVI

oder

20

(16) Triticonazole der Formel XVII

25

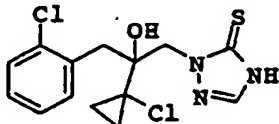


XVII

oder

30

(17) Prothioconazole der Formel XVIII



XVIII

35 in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII und die Verwendung der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind aus der Literatur bekannt (EP-A 550 113; WO-A 98/46607; WO-A 99/48893).

5

Mischungen von Triazolopyrimidinen der Formel I mit anderen Wirkstoffen sind aus EP-A 988 790 und US 6,268,371 bekannt.

Aus den EP-B 531 837, EP-A 645 091 und WO 97/06678 sind fungizide 5 Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente eines der Azole II bis XVIII enthalten.

Die Azolderivate II bis XVIII, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

10

Bromuconazole (II): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990);

Difenoconazole (III): GB-A 2 098 607;

Diniconazole (IV): CAS RN [83657-24-3];

15 Fenbuconazole (V): EP-A 251 775;

Fluquinconazole (VI): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);

Flusilazole (VII): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);

20 Hexaconazole (VIII): CAS RN [79983-71-4];

Prochloraz (IX): US-A 3 991 071;

Tetraconazole (X): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);

Triflumizole (XI): JP-A 79/119 462;

25 Flutriafol (XII): CAS RN [76674-21-0];

Myclobutanil (XIII): CAS RN [88671-89-0];

Penconazole (XIV): Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 712;

Simeconazole (XV): The BCPC Conference Pests and Diseases 2000, S. 557-562;

30 Ipconazole (XVI): EP-A 267 778;

Triticonazole (XVII): EP-A 378 953; und

Prothioconazole (XVIII): WO 96/16048.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere

35 Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit Mischungen gelöst wird, welche als Wirkstoffe Triazolopyrimidin-Derivate der Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente 40 einen Wirkstoff aus der Klasse der Azole II bis XVIII enthält.

Demgemäß wurden die eingangs definierte Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar 45 gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und der Verbindungen II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der

6

Verbindungen II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind 5 daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse, Obst, Zierpflanzen und Reben besonders geeignet.

Verbindungen der Formel I mit chiralen Substituenten können in 10 Form ihrer Racemate eingesetzt werden.

C₄-C₅-Alkylen steht für eine unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 C-Atomen. C₄-C₅-Alkenylen steht für eine unverzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 4, bzw. 5 C-Atomen und 15 einer Doppelbindung an beliebiger Stelle.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentylenkette bedeutet, die einen oder zwei gleiche oder verschiedene Substituenten aus Halogen, Methyl oder Trifluormethyl 20 tragen können, insbesondere einen Substituenten tragen.

Weiterhin sind auch Verbindungen I bevorzugt, in denen R eine unverzweigte Pentenylenkette bedeutet, die eine Methylgruppe oder ein Halogenatom tragen kann.

25

Daneben sind auch Verbindungen der Formel I bevorzugt, in denen R eine Butylenkette bedeutet, die durch eine Methylgruppe substituiert sein kann.

30 Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind jene, in denen R eine 3-Methylpentylenkette bedeutet.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in der:

R¹ Fluor oder Methyl;

35 R² Wasserstoff, Fluor, Methyl oder Methoxy; und

R³ Wasserstoff, Fluor oder Chlor bedeuten.

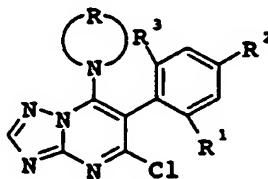
Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I, in der die Kombination der Substituenten R¹, R² und R³ für folgende Bedeutungen 40 steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor, 2,6-Difluor, 2-Fluor-4-Methyl, 2-Methyl-4-fluor, 2,4-Difluor und 2,6-Difluor-4-methyl.

Daneben sind Verbindungen der Formel I besonders bevorzugt, in 45 der die Gruppen R¹ und R² nicht Methyl bedeuten, insbesondere jene, in der die Kombination der Substituenten R¹, R² und R³ für

7

eine der folgenden Bedeutungen steht: 2,4,6-Trifluor, 2,6-Difluor-4-methoxy, 2-Fluor-6-chlor und 2,4-Difluor.

Insbesondere sind Verbindung der Formel I besonders bevorzugt, in denen die Substituenten die in der folgenden Tabelle gegebenen Bedeutungen haben:



I

Nr.	R	R ¹	R ²	R ³
15	I-1	-(CH ₂) ₄ -	F	F
	I-2	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	F	F
	I-3	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	F
	I-4	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	F	F
20	I-5	-CHFCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	F
	I-6	-CH ₂ CHFCH ₂ CH ₂ -	F	F
	I-7	-(CH ₂) ₅ -	F	F
	I-8	-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₂ -	F	F
	I-9	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	F	F
25	I-10	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	F	F
	I-11	-(CH ₂) ₂ CHCl(CH ₂) ₂ -	F	F
	I-12	-CH(CH ₃)(CH ₂) ₄ -	F	F
	I-13	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	F	F
30	I-14	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	F	F
	I-15	-CH ₂ CHCl(CH ₂) ₃ -	F	F
	I-16	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	F	F
	I-17	-CH ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₃ -	F	F
35	I-18	-(CH ₂) ₄ -	F	OCH ₃
	I-19	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	F	OCH ₃
	I-20	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	OCH ₃
	I-21	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	F	OCH ₃
	I-22	-CHFCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	OCH ₃
40	I-23	-CH ₂ CHFCH ₂ CH ₂ -	F	OCH ₃
	I-24	-(CH ₂) ₅ -	F	OCH ₃
	I-25	-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₂ -	F	OCH ₃
	I-26	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	F	OCH ₃
45	I-27	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	F	OCH ₃
	I-28	-(CH ₂) ₂ CHCl(CH ₂) ₂ -	F	OCH ₃

Nr.	R	R ¹	R ²	R ³
I-29	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	F	OCH ₃	F
I-30	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	F	OCH ₃	F
5 I-31	-CH ₂ CHCl(CH ₂) ₃ -	F	OCH ₃	F
I-32	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	F	OCH ₃	F
I-33	-CH ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₃ -	F	OCH ₃	F
I-34	-(CH ₂) ₄ -	F	H	Cl
I-35	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	F	H	Cl
10 I-36	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	H	Cl
I-37	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	F	H	Cl
I-38	-CHFCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	H	Cl
I-39	-CH ₂ CHFCH ₂ CH ₂ -	F	H	Cl
15 I-40	-(CH ₂) ₅ -	F	H	Cl
I-41	-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₂ -	F	H	Cl
I-42	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	F	H	Cl
I-43	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	F	H	Cl
20 I-44	-(CH ₂) ₂ CHCl(CH ₂) ₂ -	F	H	Cl
I-45	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	F	H	Cl
I-46	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	F	H	Cl
I-47	-CH ₂ CHCl(CH ₂) ₃ -	F	H	Cl
25 I-48	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	F	H	Cl
I-49	-CH ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₃ -	F	H	Cl
I-50	-(CH ₂) ₄ -	F	F	H
I-51	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	F	F	H
I-52	-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	F	H
30 I-53	-CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ -	F	F	H
I-54	-CHFCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	F	F	H
I-55	-CH ₂ CHFCH ₂ CH ₂ -	F	F	H
I-56	-(CH ₂) ₅ -	F	F	H
35 I-57	-CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₂ -	F	F	H
I-58	-(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₂ -	F	F	H
I-59	-(CH ₂) ₂ CHF(CH ₂) ₂ -	F	F	H
I-60	-(CH ₂) ₂ CHCl(CH ₂) ₂ -	F	F	H
40 I-61	-CH ₂ CH(CH ₃)(CH ₂) ₃ -	F	F	H
I-62	-CH ₂ CHF(CH ₂) ₃ -	F	F	H
I-63	-CH ₂ CHCl(CH ₂) ₃ -	F	F	H
I-64	-(CH ₂) ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₂ -	F	F	H
45 I-65	-CH ₂ CH(CF ₃)(CH ₂) ₃ -	F	F	H

Besonders bevorzugt sind Mischungen, die die Verbindung I-4 als Triazolopyrimidin-Komponente enthalten.

Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine Verbindung der Formel II bis XVIII.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Triazolopyrimidin-Derivat der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Triazolopyrimidin-Derivat und Azol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

Die Verbindungen I und II-XVIII sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

10

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Bromuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Cyproconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Difenconazol.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Diniconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Epoxiconazol.

15

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Fenbuconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Fluquinconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Flusilazol.

25 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Hexaconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Metconazol.

30

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prochloraz.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Propiconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Tebuconazol.

40 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triflumizol.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Flutriafol.

45

11

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Myclobutanil.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Penconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Simeconazole.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Ipconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Triticonazole.

15

Bevorzugt sind Mischungen des Triazolopyrimidin-Derivates der Formel I mit Prothioconazole.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die
20 reinen Wirkstoffe I bis XVIII ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinttiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

25 Die Mischungen aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII bzw. die Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen,
30 insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

35 Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.
40

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuk-

12

kerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora*

- 5 *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

10

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüse-
sekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

- 15 Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

20

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

25

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha.

- 30 Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis XVIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 2 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 1 kg/ha, insbesondere 0,02 bis 0,5 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an

- 35 Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen

- 40 I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII oder deren Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

45

13

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

14

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I oder II bis XVIII oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

10

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 20 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II bis XVIII bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XVIII. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II bis XVIII, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XVIII bei getrennter Ausbringung, behandelt.

- 35 Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

40

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5

45

15

Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;

- 5 III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 10 IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 15 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfita-blaue und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 20 VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 25 VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 30 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenol-sulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 35 IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodacylbenzol-sulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

40 Anwendungsbeispiel

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- 45 Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration

16

mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungs-
5 grade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

- 10 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-
15 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden
20 nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 25 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
30 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

35

40

45

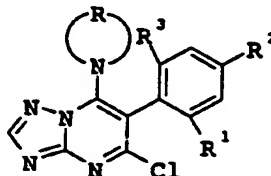
Fungizide Mischungen auf der Basis von Triazolopyrimidinen und Azolen

5 Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

A) Triazolopyrimidine der Formel I,

10



15

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R Alkylen oder Alkenylen, wobei R eine oder zwei Gruppen ausgewählt aus Halogen, CH₃ oder CF₃ tragen kann; R¹ Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy; R², R³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy;

20

und

25 B) ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus Bromuconazole, Difenconazole, Diniconazole, Fenbuconazole, Fluquinconazole, Flusilazole, Hexaconazole, Prochloraz, Tetraconazole, Triflumizole, Flutriafol, Myclobutanil, Pencoconazole, Simeconazole, Iaconazole, Triticonazole und Prothioconazole;

30

in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II-XVIII, sie enthaltende Mittel und die Verwendung der Verbindungen I und II-XVIII zur Herstellung derartiger Mischungen.

40

45